

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

FLORENCE L'ALLORET

Group Art Unit:

Application No.:

Examiner:

Filing Date: APRIL 14, 2004

Confirmation No.: 2290

Title: AQUEOUS PHOTOPROTECTIVE COMPOSITIONS COMPRISING DIBLOCK OR TRIBLOCK  
COPOLYMERS AND 4,4-DIARYLBUTADIENE UV-A SUNSCREENS

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: FRANCE

Patent Application No(s): 03/04646

Filed: APRIL 14, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

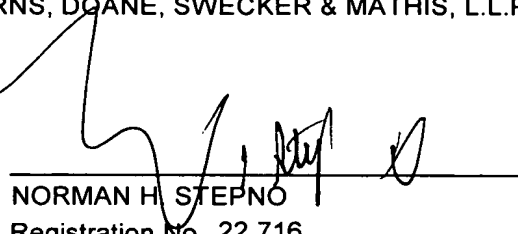
Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: APRIL 14, 2004

By

  
NORMAN H. STEPNO  
Registration No. 22,716

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 FEV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>14 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304646</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATÉ DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>14 AVR. 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> L'OREAL Laurent MISZPUTEN - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA03137/LM			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composition photoprotectrice aqueuse comprenant au moins un copolymère diblocs ou triblocs et un 4,4-diarylbutadiène, utilisations			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.88.03	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>14 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304646</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>			OA03137/LM		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom			MISZPUTEN		
Prénom			Laurent		
Cabinet ou Société			L'ORÉAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle			
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01.47.56.88.03		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01.47.56.73.88		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Laurent MISZPUTEN 14 Avril 2003			<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  M. ROCHET		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**COMPOSITION PHOTOPROTECTRICE AQUEUSE COMPRENANT AU MOINS UN  
COPOLYMERE DI-BLOC OU TRIBLOC ET UN 4,4-DIARYLBUTADIENE,  
UTILISATIONS**

5 L'invention concerne une composition photoprotectrice comprenant au moins une phase aqueuse, au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible de structure diblocs A-B ou triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B est un bloc polymérique hydrophobe et au moins un système filtrant les radiations UV, caractérisée  
10 par le fait que le système filtrant comprend au moins un filtre UV-A du type 4,4-diarylbutadiène.

Il est bien connu que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de  
15 longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400  
20 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction  
25 chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions photo toxiques ou photo allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

Les rayons UVA et UVB doivent donc être filtrés et il existe actuellement des compositions cosmétiques protectrices de l'épiderme humain renfermant des filtres UVA  
30 et UVB.

Ces compositions antisolaires se présentent soit sous la forme de lotion ou sérum aqueux ne contenant pas de phase grasse soit sous la forme d'une émulsion, de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase  
35 discontinue dispersée grasse) ou eau-dans-huile (phase aqueuse dispersée dans une phase grasse continue), qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques liposolubles et/ou des filtres organiques classiques hydrosolubles capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres  
40 (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché, le facteur de protection solaire (FPS) s'exprimant mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV avec la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV. Dans de telles émulsions, les filtres  
45 hydrophiles sont présents dans la phase aqueuse et les filtres lipophiles sont présents dans la phase grasse. Il existe également des émulsions multiples obtenues après dispersion d'une émulsion inverse dans une phase aqueuse.

On connaît dans les demandes de brevet EP1279398 et EP1281395 les polymères  
50 hydrosolubles ou hydrodispersibles, de structure diblocs A-B ou triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, sont particulièrement intéressants car ils présentent des propriétés gélifiantes de l'eau à de faibles concentrations (inférieures à 1%) et permettent stabiliser des émulsions sans tensio-actif, ayant de belles textures.

Ces polymères peuvent donc être utilisés dans les principaux supports galéniques suivants :

- les lotions ou sérums aqueux ne comprenant pas de phase grasse, en tant qu'agents gélifiants,

5 - les émulsions qui sont des dispersions de deux liquides immiscibles tels que l'eau et l'huile, en tant qu'agents émulsionnants et/ou gélifiants. On distingue les émulsions directes comprenant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, des émulsions inverses étant des dispersions d'une phase aqueuse dans une phase huileuse. Il existe également des émulsions multiples obtenues après dispersion d'une émulsion inverse dans une phase aqueuse.

10 Les polymères blocs présentent l'avantage de conduire à des compositions ayant une bonne innocuité vis à vis de la peau car elles sont exemptes de molécules tensio-actives de petites tailles. Ils permettent par ailleurs d'accéder à une plus large gamme de textures que les composés gélifiants couramment utilisés (Polymères hydrophiles réticulés tels que les Carbopols fournis par la société Novéon, Polymères naturels tels que la gomme de xanthane) dont le caractère amphiphile n'est pas suffisant pour introduire des teneurs en huile supérieures à 10%.

20 Parmi les filtres UV-A organiques disponibles, une famille de composés particulièrement efficaces dans l'UV-A est l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses différents sels, décrite notamment dans les demandes de brevets FR-A-2528420 et FR-A-2639347, ils sont capables en effet d'absorber les rayons ultraviolets de longueur d'ondes comprises entre 280 et 400 nm, avec des maxima d'absorption compris entre 320 et 400 nm, en particulier aux alentours de 345 nm.

25 La demanderesse a constaté que l'introduction de ce type de filtre UVA dans les compositions aqueuses solaires gélifiées et/stabilisées par les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles, de structure diblocs A-B ou triblocs B-A-B peut induire une diminution de leur viscosité ou bien leur déstabilisation.

30 Il apparaît ainsi nécessaire de disposer de compositions aqueuses à base de polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles, de structure diblocs A-B ou triblocs B-A-B qui soient stables dans de large gamme de consistances possibles et qui puissent contenir des filtres organiques actifs dans l'UV-A d'efficacité comparable à celle de l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses différents sels sans les inconvénients énumérés ci-dessus.

40 La Demanderesse a découvert de façon surprenante que des compositions aqueuses solaires comprenant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure diblocs A-B ou triblocs B-A-B et au moins un filtre UV-A du type 4,4-diarylbutadiène, répondaient à ce besoin.

45 Dans la suite de la présente description, on entend par « système filtrant les radiations UV » par un agent filtrant les radiations UV constitué soit d'un composé organique ou minéral unique filtrant les radiations UV soit un mélange de plusieurs composés organiques ou minéraux filtrant les radiations UV, par exemple mélange comprenant un filtre UVA et un filtre UVB.

50 Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'un des objet de l'invention est une composition photoprotectrice comprenant au moins une phase aqueuse, au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible de structure diblocs A-B ou triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B est



un bloc polymérique hydrophobe et au moins un système filtrant les radiations UV, caractérisée par le fait que le système filtrant comprend au moins un filtre UV-A du type 4,4-diarylbutadiène.

- 5 D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Par « stable », on entend que les aspects macroscopique et microscopique de la composition ne sont pas modifiés après 1 mois à la température ambiante.

10

Par « hydrosoluble ou hydrodispersible », on entend des polymères qui, introduits dans une phase aqueuse à 25°C, à une concentration massique égale à 1%, permettent l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est à dire ayant une valeur de transmittance maximum de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 60%, de préférence d'au moins 70%.

15

Par « polymérique », on entend un bloc dont la masse molaire est supérieure à 400 g/mole, et de préférence supérieure à 800 g/mole.

20

Par « hydrophobe », on entend un bloc qui, introduit dans un solvant hydrocarboné à 25°C, à une concentration massique égale à 1%, permet l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est à dire ayant une valeur de transmittance maximum de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 70%, de préférence d'au moins 80%. Le solvant hydrocarboné a une constante diélectrique mesurée à 25°C, inférieure à 50 ; ce solvant peut être notamment choisi parmi les alcanes tels que le cyclohexane (constante diélectrique : 2,02), les solvants aromatiques tels que l'éthylbenzène (constante diélectrique : 2,4), les cétones telles que la cyclohexanone (constante diélectrique : 18,3), les alcools tels que le cyclohexanol (constante diélectrique : 15,0), les solvants chlorés hydrocarbonés tels que le dichlorométhane (constante diélectrique : 9,08), les amides telles que la diméthylformamide et les esters tels que l'acétate d'éthyl (constante diélectrique : 6,02).

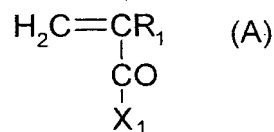
25

30

- 35 Le bloc hydrosoluble ionique A des polymères de l'invention est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles (Ia) ou les sels de ceux-ci, comme par exemple :

- l'acide (méth)acrylique,
- l'acide styrène sulfonique,
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
- 40 - l'acide vinyl phosphonique,
- l'acide maléique,
- l'acide itaconique,
- l'acide crotonique,
- le chlorure de diméthylallyl ammonium;
- 45 - le chlorure de méthylvinylimidazolium,
- les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques obtenues par exemple par quaternisation de monomères à insaturation éthyléniques comportant une fonction amine, par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogène mobile (ex : chloroacétate) ou par des sulfones cycliques (ex : propane sulfone).
- 50 - les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (A) suivante :

4



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

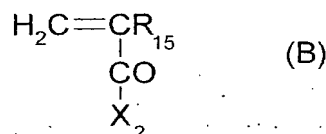
- X<sub>1</sub> est choisi parmi :

(i) les oxydes d'alkyle de type -OR<sub>2</sub> où R<sub>2</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et/ou phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou un ammonium quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>) avec R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> + R<sub>4</sub> + R<sub>5</sub> ne dépasse pas 6. Le radical R<sub>2</sub> est éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); hydroxy (-OH); éther (-O-), amine primaire (-NH<sub>2</sub>); amine secondaire (-NHR<sub>6</sub>), tertiaire (-NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) avec R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>2</sub> + R<sub>6</sub> + R<sub>7</sub> ne dépasse pas 6. Citons le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé (MADAME).

(ii) les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>8</sub> et -NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub> dans lesquels R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>8</sub> + R<sub>9</sub> ne dépasse pas 6, lesdits R<sub>8</sub> et/ou R<sub>9</sub> étant substitués par au moins un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et/ou phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou amine quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>R<sub>12</sub>) avec R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>8</sub> + R<sub>9</sub> + R<sub>10</sub> + R<sub>11</sub> + R<sub>12</sub> ne dépasse pas 6. Les radicaux R<sub>8</sub> et/ou R<sub>9</sub> sont éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy (-OH); éther (-O-), amine primaire (-NH<sub>2</sub>); amine secondaire (-NHR<sub>13</sub>), tertiaire (-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>) avec R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>8</sub> + R<sub>9</sub> + R<sub>13</sub> + R<sub>14</sub> ne dépasse pas 6. Citons l'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), le chlorure de (méth)acrylamido propyl triméthyl ammonium (APTAC et MAPTAC).

Le bloc hydrosoluble ionique A peut également contenir un ou plusieurs monomères hydrosolubles neutres (Ib), comme par exemple :

- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- l'anhydride maléique,
- la vinylamine,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,
- l'alcool vinylique de formule CH<sub>2</sub>=CHOH,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (B) suivante :



dans laquelle :

-  $R_{15}$  est choisi parmi H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou  $-C_3H_7$

-  $X_2$  est choisi parmi :

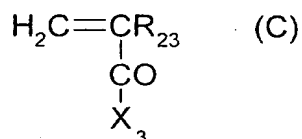
(i) les oxydes d'alkyle de type  $-OR_{16}$  où  $R_{16}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy ( $-OH$ ); éther ( $-O-$ ), amine primaire ( $-NH_2$ ); amine secondaire ( $-NHR_{17}$ ), tertiaire ( $-NR_{17}R_{18}$ ) avec  $R_{17}$  et  $R_{18}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_{16} + R_{17} + R_{18}$  ne dépasse pas 6; Citons par exemple le (méth)acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthylèneglycol ou de polyalkylèneglycol.

(ii) les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR_{19}$  et  $-NR_{19}R_{20}$  dans lesquels  $R_{19}$  et  $R_{20}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R_{19} + R_{20}$  ne dépasse pas 6, lesdits  $R_{19}$  et  $R_{20}$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy ( $-OH$ ); éther ( $-O-$ ), amine primaire ( $-NH_2$ ); amine secondaire ( $-NHR_{21}$ ), tertiaire ( $-NR_{21}R_{22}$ ) avec  $R_{21}$  et  $R_{22}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_{19} + R_{20} + R_{21} + R_{22}$  ne dépasse pas 6. Citons le diméthylaminoéthylméthacrylamide.

Le bloc hydrosoluble ionique A des polymères de l'invention peut également contenir un ou plusieurs monomères hydrophobes (Ic), lesdits monomères hydrophobes étant présents en une quantité suffisamment faible pour que le bloc A soit soluble dans l'eau.

Citons par exemple comme monomères hydrophobes (Ic) :

- le styrène et ses dérivés tel que le 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène,
- l'acétate de vinyl de formule  $CH_2=CH-OCOCH_3$ ;
- les vinyléthers de formule  $CH_2=CHOR$  dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones;
- l'acrylonitrile,
- la caprolactone,
- le chlorure de vinyl et le chlorure de vinylidène,
- les dérivés siliconés, conduisant après polymérisation à des polymères siliconés tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane et les méthacrylamides siliconés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (C) suivante :



dans laquelle :

-  $R_{23}$  est choisi parmi H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou  $-C_3H_7$

-  $X_3$  est choisi parmi :

(i) les oxydes d'alkyle de type  $-OR_{24}$  où  $R_{24}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

(ii) les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR_{25}$  et  $-NR_{25}R_{26}$  dans lesquels  $R_{25}$  et  $R_{26}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R_{25} + R_{26}$  ne dépasse pas 6. Citons par exemple, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (meth)acrylate de n-butyle, le (meth)acrylate de

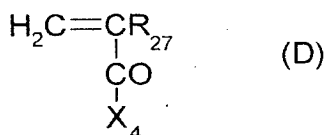
tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle et l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle.

Le bloc hydrosoluble ionique A peut également être de la polyéthylèneimine.

Le bloc hydrosoluble ionique A est neutralisé totalement ou partiellement par une base minérale ou organique. Cette base peut être choisie, par exemple, parmi les sels de sodium, ammonium, lithium, calcium, magnésium, ammonium substitué par 1 à 4 groupes alkyle portant de 1 à 15 atomes de carbone, ou encore parmi la mono-, la di-, et la triéthanolamine, l'aminoéthylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, et les acides aminés basiques, tels que l'arginine et la lysine, et leurs mélanges.

Le bloc hydrophobe B est obtenu à partir de monomères hydrophobes (Id), comme par exemple :

- le styrène et ses dérivés tel que le 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène,
- l'acétate de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$  ;
- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}'$  dans laquelle  $\text{R}'$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones;
- l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- la caprolactone,
- les alcènes tels que l'éthylène, le propylène, le butylène et le butadiène,
- les dérivés siliconés, conduisant après polymérisation à des polymères siliconés tels que le polydiméthylsiloxane, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane et les méthacrylamides siliconés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (D) suivante :



dans laquelle :

- $\text{R}_{27}$  est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$
- $\text{X}_4$  est choisi parmi :
  - (i) les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}_{28}$  où  $\text{R}_{28}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 carbones, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ), sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ), phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ); hydroxy ( $-\text{OH}$ ); éther ( $-\text{O}-$ ), amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ); amine secondaire ( $-\text{NHR}_{29}$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_{29}\text{R}_{30}$ ) ou quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_{29}\text{R}_{30}\text{R}_{31}$ ) avec  $\text{R}_{29}$ ,  $\text{R}_{30}$  et  $\text{R}_{31}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30} + \text{R}_{31}$  ne dépasse pas 22. Citons par exemple, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (meth)acrylate de n-butyle, le (meth)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle et l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle.  $\text{R}_{28}$  peut également être un radical perfluoroalkyle, de préférence en  $\text{C}_{1-18}$ ; Citons par exemple l'acrylate d'éthyle perfluorooctyle et le (méth)acrylate de trifluorométhyle.
  - (ii) les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_{32}$  et  $-\text{NR}_{32}\text{R}_{33}$  dans lesquels  $\text{R}_{32}$  et  $\text{R}_{33}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_{32} + \text{R}_{33}$  ne dépasse pas 22, lesdits  $\text{R}_{32}$  et  $\text{R}_{33}$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ); éther ( $-\text{O}-$ ), sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ); sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ); phosphate

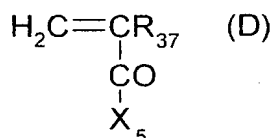
(-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>); amine primaire (-NH<sub>2</sub>); amine secondaire (-NHR<sub>34</sub>), tertiaire (-NR<sub>34</sub>R<sub>35</sub>) et/ou quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>34</sub>R<sub>35</sub>R<sub>36</sub>) avec R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub> et R<sub>36</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>32</sub> + R<sub>33</sub> + R<sub>34</sub> + R<sub>35</sub> + R<sub>36</sub> ne dépasse pas 22. R<sub>32</sub> et R<sub>33</sub> peuvent également être des radicaux perfluoroalkyles, de préférence en C<sub>1-18</sub>.

Le bloc hydrophobe B des polymères de l'invention peut également contenir des monomères hydrosolubles (Ie), les dits monomères hydrosolubles étant présents en une quantité suffisamment faible pour que le bloc B soit hydrophobe.

Citons par exemple comme monomères hydrosolubles (Ie) et les sels de ceux-ci :

- l'acide (méth)acrylique,
- l'acide styrène sulfonique,
- 15 - l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
- l'acide vinyl phosphonique,
- l'acide et l'anhydride maléique;
- l'acide itaconique ;
- l'acide crotonique,
- 20 - le chlorure de diméthylallyl ammonium;
- le chlorure de méthylvinylimidazolium,
- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- 25 - les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,
- l'alcool vinylique de formule CH<sub>2</sub>=CHOH ;
- la 2-vinylpyridine et la 4-vinylpyridine,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (E) suivante :

30



dans laquelle :

- R<sub>37</sub> est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>
- X<sub>5</sub> est choisi parmi :
- 35 (i) les oxydes d'alkyle de type -OR<sub>38</sub> où R<sub>38</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>), hydroxy (-OH); éther (-O-), amine primaire (-NH<sub>2</sub>); amine secondaire (-NHR<sub>39</sub>), tertiaire (-NR<sub>39</sub>R<sub>40</sub>) ou un ammonium quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>39</sub>R<sub>40</sub>R<sub>41</sub>) avec R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> et R<sub>41</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>38</sub> + R<sub>39</sub> + R<sub>40</sub> + R<sub>41</sub> ne dépasse pas 6. Citons le méthacrylate de diméthylaminoéthyl quaternisé (MADAME), le (méth)acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates
- 40 d'éthylène glycol, de diéthylèneglycol ou de polyalkylèneglycol.
- (ii) les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>42</sub> et -NR<sub>42</sub>R<sub>43</sub> dans lesquels R<sub>42</sub> et R<sub>43</sub> sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>42</sub> + R<sub>43</sub> ne dépasse pas 6, lesdits R<sub>42</sub> et/ou R<sub>43</sub> étant
- 50 éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>); sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>); phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>); hydroxy (-OH); éther

(-O-), amine primaire (-NH<sub>2</sub>); amine secondaire (-NHR<sub>44</sub>), tertiaire (-NR<sub>44</sub>R<sub>45</sub>) ou amine quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>44</sub>R<sub>45</sub>R<sub>46</sub>) avec R<sub>44</sub>, R<sub>45</sub> et R<sub>46</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>42</sub> + R<sub>43</sub> + R<sub>44</sub> + R<sub>45</sub> + R<sub>46</sub> ne dépasse pas 6. Citons la N,N diméthylacrylamide, l'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), le chlorure de (méth)acrylamido propyl triméthyl ammonium (APTAC et MAPTAC).

Les polymères di-blocs ou triblocs de l'invention ont de préférence une masse molaire comprise entre 1 000 g/mole et 500 000 g/mole, de préférence entre 2 000 g/mole et 100 000 g/mole. Le bloc hydrosoluble ionique A a une masse molaire comprise entre 600 g/mole et 300 000 g/mole, de préférence entre 1 200 g/mole et 60 000 g/mole. Le bloc hydrophobe B a une masse molaire comprise entre 400 g/mole et 200 000 g/mole, de préférence entre 800 g/mole et 40 000 g/mole.

La proportion massique du bloc hydrophile ionique A dans les polymères diblocs A-B de l'invention est de préférence supérieure à 60%, et plus particulièrement supérieure à 70%.

La proportion massique du bloc hydrophile ionique A dans les polymères triblocs B-A-B de l'invention est de préférence supérieure à 50%, et plus particulièrement supérieure à 60%.

En outre, selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les polymères diblocs ou triblocs utilisés selon l'invention comme gélifiants ont des blocs polymériques hydrosolubles ioniques A qui sont totalement hydrosolubles, c'est-à-dire complètement exempts de monomère hydrophobe, et des blocs polymériques hydrophobe B totalement hydrophobes, c'est-à-dire complètement exempts de monomère hydrophile.

Les polymères diblocs ou triblocs préférés, comportant des blocs polymériques ioniques A totalement hydrosolubles et des blocs polymériques B totalement hydrophobes présentent l'avantage d'être faciles à synthétiser et de donner une aussi bonne gélification que les autres pour des concentrations moindres.

Parmi les polymères diblocs particulièrement préférés, on peut citer les polymères diblocs Polystyrène/Polyacrylate de sodium et plus particulièrement :

- le polymère diblocs Polystyrène (2000 g/mole)-Polyacrylate de sodium (11500 g/mole) où le bloc ionique hydrosoluble (Polyacrylate de sodium) représente 85,2 % du poids total du polymère diblocs.

- le polymère diblocs Polystyrène (1800 g/mole)-Polyacrylate de sodium (42450 g/mole) où le bloc ionique hydrosoluble (Polyacrylate de sodium) représente 95,9% du poids total du polymère diblocs.

- le polymère diblocs Polystyrène (4300 g/mole) - Polyacrylate de sodium (25460 g/mole) où le bloc ionique hydrosoluble représente 85,55% du poids total du copolymère diblocs.

Parmi les polymères triblocs particulièrement préférés, on peut citer les polymères triblocs Polystyrène/Polyacrylate de sodium/Polystyrène et plus particulièrement :

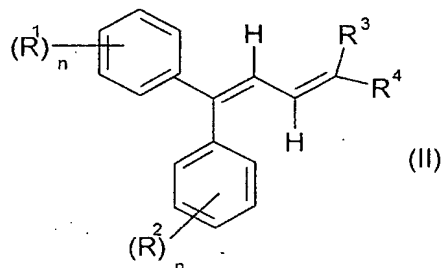
- le copolymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) où la quantité de bloc hydrosoluble représente 85,63 % du poids total du copolymère triblocs.

Les polymères de l'invention peuvent être préparés par les procédés de synthèse classiquement utilisés pour obtenir des polymères blocs. Citons les polymérisations vivantes de type anionique ou cationique, et la polymérisation radicalaire contrôlée qui peut être mise en oeuvre suivant différents procédés comme par exemple la voie par

transfert d'atomes (Atom Transfert Radical Polymerization ou ATRP), la méthode des radicaux tels que les nitroxydes ou encore la voie par transfert de chaîne réversible avec addition-fragmentation (Radical Addition-Fragmentation chain Transfert) telle que le procédé MADIX (Macromolecular Design via the Interchange of Xanthate). Ces procédés de synthèse peuvent être utilisés pour obtenir les blocs A et B des polymères de l'invention ; ils peuvent également être utilisés pour synthétiser un seul des deux blocs du polymère de l'invention, l'autre bloc étant introduit dans le polymère final par l'intermédiaire de l'amorceur utilisé ou bien par réaction de couplage entre les blocs A et B.

La concentration massique du polymère dans la composition varie de préférence de 0,01% à 30%, en poids de préférence entre 0,1% et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les composés 4,4-diarylbutadiènes conformes à l'invention sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ; un radical monoalkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ; un radical dialkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ; un aryle ; un hétéroaryle ou un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un reste carboxylate, sulfonate ou un reste ammonium ;

- R<sup>3</sup> désigne un groupe COOR<sup>5</sup> ; COR<sup>5</sup> ; CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> ; CN ; O=S(-R<sup>5</sup>)=O ; O=S(-OR<sup>5</sup>)=O ; R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalcényle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> éventuellement substitué ; un hétéroaryle en C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> éventuellement substitué ;

- R<sup>4</sup> désigne un groupe COOR<sup>6</sup> ; COR<sup>6</sup> ; CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> ; CN ; O=S(-R<sup>6</sup>)=O ; O=S(-OR<sup>6</sup>)=O ; R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalcényle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> éventuellement substitué ; un hétéroaryle en C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> éventuellement substitué ;

- les radicaux R<sup>5</sup> à R<sup>8</sup>, identiques ou différents, désignent hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalcényle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un aryle éventuellement substitué ; un hétéroaryle éventuellement substitué ;

- n varie de 1 à 3 ;

les radicaux R<sup>3</sup> à R<sup>8</sup> peuvent former entre eux avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, un noyau en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> pouvant être condensé.

Comme radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, on peut citer par exemple : méthyle, éthyle, n-propyle, 1-méthyléthyle, n-butyle, 1-méthylpropyle, 2-méthylpropyle, 1,1-diméthyléthyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 2,2-diméthylpropyle, 1-éthylpropyle, n-

hexyle, 1,1-diméthylpropyle, 1,2-diméthylpropyle, 1-méthylpentyle, 2-méthylpentyle, 3-méthylpentyle, 4-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,2-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2,2-diméthylbutyle, 2,3-diméthylbutyle, 3,3-diméthylbutyle, 1-éthylbutyle, 2-éthylbutyle, 1,2,2-triméthylpropyle, 1-éthyl-1-méthylpropyle, 1-éthyl-2-méthylpropyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, n-nonadécyle ou n-eicosyle.

Comme groupes alcènyle en  $C_2-C_{10}$ , on peut citer par exemple : éthènyle, n-propènyle, 1-méthyléthènyle, n-butènyle, 1-méthylpropènyle, 2-méthylpropènyle, 1,1-diméthyléthènyle, n-pentènyle, 1-méthylbutènyle, 2-méthylbutènyle, 3-méthylbutènyle, 2,2-diméthylpropènyle, 1-éthylpropènyle, n-hexènyle, 1,1-diméthylpropènyle, 1,2-diméthylpropènyle, 1-méthylpentènyle, 2-méthylpentènyle, 3-méthylpentènyle, 4-méthylpentènyle, 1,1-diméthylbutènyle, 1,2-diméthylbutènyle, 1,3-diméthylbutènyle, 2,2-diméthylbutènyle, 2,3-diméthylbutènyle, 3,3-diméthylbutènyle, 1-éthylbutènyle, 2-éthylbutènyle, 1,1,2-triméthylpropènyle, 1,2,2-triméthylpropènyle, 1-éthyl-1-méthylpropènyle, 1-éthyl-2-méthylpropènyle, n-heptènyle, n-octènyle, n-nonènyle, n-décènyle.

Comme radicaux alcoxy en  $C_1-C_{12}$ , on peut citer : méthoxy, n-propoxy, 1-méthylpropoxy, 1-méthyléthoxy, n-pentoxy, 3-méthylbutoxy, 2,2-diméthylpropoxy, 1-méthyl-1-éthylpropoxy, octoxy, éthoxy, n-propoxy, n-butoxy, 2-méthylpropoxy, 1,1-diméthylpropoxy, hexoxy, heptoxy, 2-éthylhexoxy.

Comme radicaux alcoxycarbonyle en  $C_1-C_{20}$ , on peut citer les esters des alcools en  $C_1-C_{20}$ .

Comme radicaux monoalkylamino ou dialkylamino en  $C_1-C_{12}$ , on peut citer ceux dont le ou les radicaux alkyle sont choisis parmi méthyle, n-propyle, 2-méthylpropyle, 1,1-diméthyléthyle, hexyle, heptyle, 2-éthylhexyle, isopropyle, 1-méthylpropyle, n-pentyle, 3-méthylbutyle, 2,2-diméthylpropyle, 1-méthyl-1-éthylpropyle, octyle.

Comme radicaux cycloalkyles en  $C_3-C_{10}$ , on peut citer par exemple : cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, 1-méthylcyclopropyle, 1-éthylcyclopropyle, 1-propylcyclopropyle, 1-butylcyclopropyle, 1-pentylcyclopropyle, 1-méthyl-1-butylcyclopropyle, 1,2-diméthylcyclopropyle, 1-méthyl-2-éthylcyclopropyle, cyclooctyle, cyclononyl ou cyclodécyle.

Comme radicaux cycloalcényles en  $C_3-C_{10}$  ayant une ou plusieurs doubles liaisons, on peut citer : cyclobutènyle, cyclopentènyle, cyclopentadiènyle, cyclohexènyle, 1,3-cyclohexadiènyle, 1,4-cyclohexadiènyle, cycloheptènyle, cycloheptatriènyle, cyclooctènyle, 1,5-cyclooctadiènyle, cyclooctétraènyle, cyclononènyle ou cyclodécènyle.

Les radicaux cycloalkyles ou cycloalcényles peuvent comporter un ou plusieurs substituants (de préférence de 1 à 3) choisis par exemple parmi les halogènes comme chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ; amino ;  $C_1-C_4$ -alkylamino ;  $C_1-C_4$  dialkylamino ;  $C_1-C_4$  alkyle ;  $C_1-C_4$ -alcoxy ; hydroxy ; ils peuvent également comporter de 1 à 3 hétéroatomes comme soufre, oxygène ou azote dont les valences libres peuvent être saturées par un hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Les groupes bicycloalkyles ou bicycloalcényles sont choisis par exemple parmi les terpènes bicycliques comme les dérivés de pinane, de bornane, de pinène ou de camphre ou d'adamantane.

Les groupes ayles sont de préférence choisis parmi les cycles phényle ou naphtyle, lesquels pouvant comporter un ou plusieurs substituants (de préférence de 1 à 3) choisis



par exemple parmi halogène comme chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ; amino ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dialkylamino ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyle ; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxy ; hydroxy. On préfère plus particulièrement phényle, méthoxyphényle , naphtyle, thienyle.

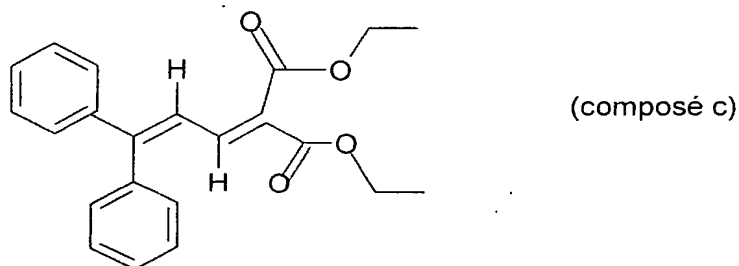
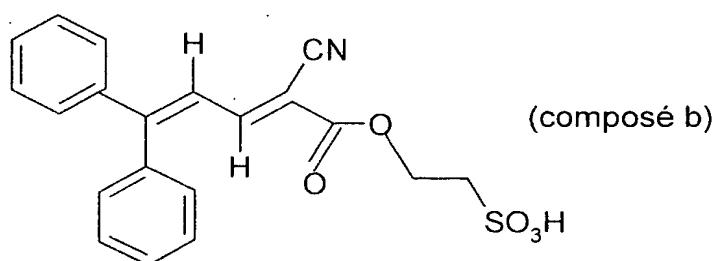
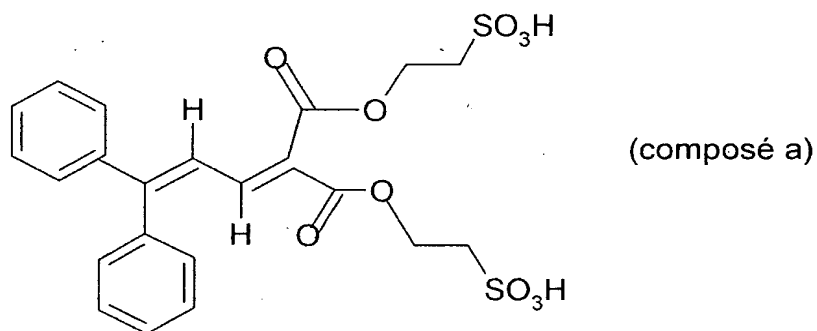
- 5 Les groupes hétéroaryles comportent en général un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi soufre, oxygène ou azote.

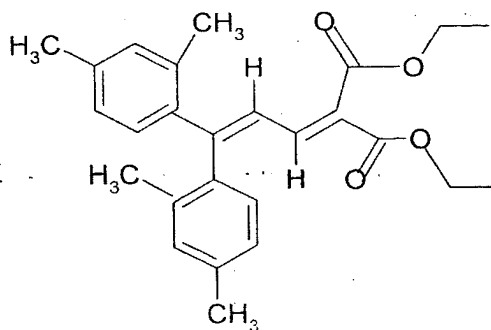
- 10 Les groupes hydrosolubilisants sont par exemple des restes carboxy, sulfoxy et plus particulièrement leurs sels avec des cations physiologiquement acceptables comme les sels de métaux alcalins ou les sels de trialkylammonium comme les sels de tri(hydroxyalkyl)ammonium ou de 2-méthylpropan-1-ol-2-ammonium. On peut également citer les groupes ammonium comme les alkylammoniums et leurs formes salifiées avec des anions physiologiquement acceptables.

- 15 Les composés de formule (II) sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans les demandes de brevet DE19755649 , EP916335, EP1133980 et EP1133981.

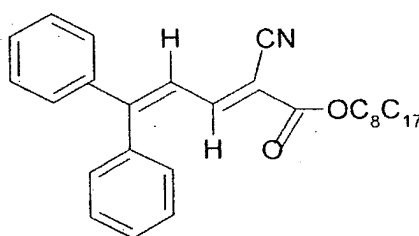
A titre d'exemple de composé de formule (II), on peut citer les composés suivants :

20

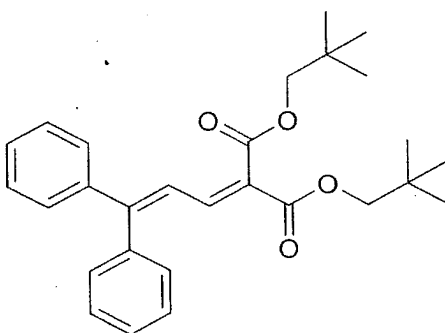




(composé d)



(composé e)



(composé f)

5

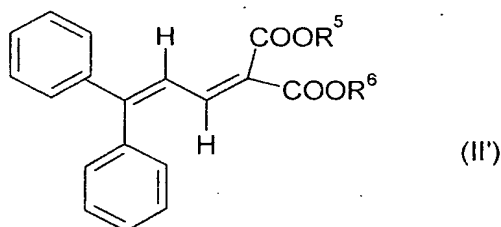
Les composés de formule (II) préférentiels sont ceux pour lesquels

- $n = 1$  ou  $2$  ;
- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_{12}$  ; un radical monoalkylamino en  $C_1-C_{12}$  ; un radical dialkylamino en  $C_1-C_{12}$  ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$  ;  $COR^5$  ;  $CONR^5R^6$  ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; phényle, naphtyle ou thienyle éventuellement substitué ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$  ;  $COR^6$  ;  $CONR^5R^6$  ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_6$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; phényle, naphtyle ou thienyle éventuellement substitué ;
- les radicaux  $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical bicycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; phényle ou naphtyle éventuellement substitué.

Parmi ces composés, on préfère plus particulièrement ceux pour lesquels

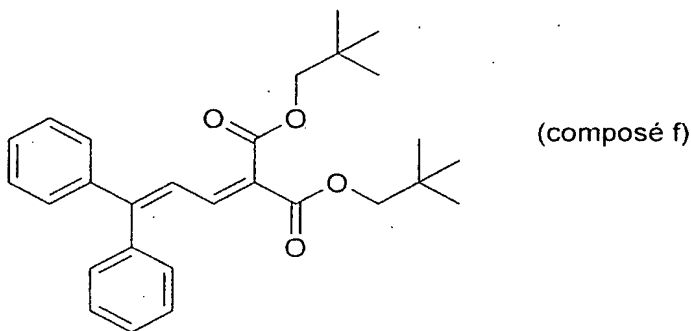
- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ ; un radical alcoxy en  $C_1-C_{20}$ ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$ ;  $COR^5$ ;  $CONR^5R^6$ ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$ ;  $COR^6$ ;  $CONR^5R^6$ ;
- les radicaux  $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_6$ ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$ ; un radical bicycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ ; phényle ou naphthyle éventuellement substitué.

Selon un mode particulièrement préféré, les composés de formule (II) sont choisis parmi ceux de formule (II') suivante :

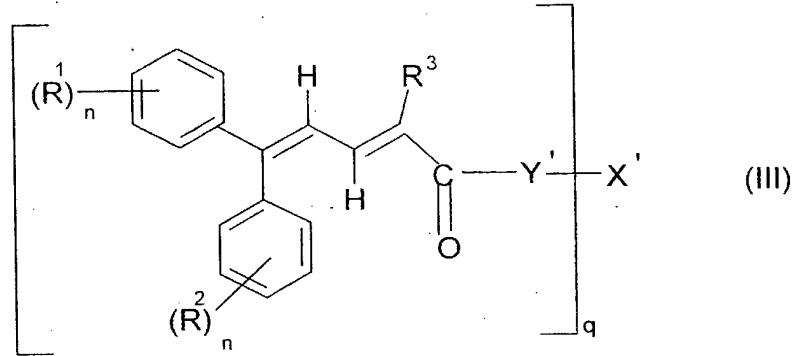


où les radicaux  $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_6$ ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ .

Parmi ces composés de formule (II'), on retiendra plus particulièrement le 1,1-dicarboxy-(2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène de structure :

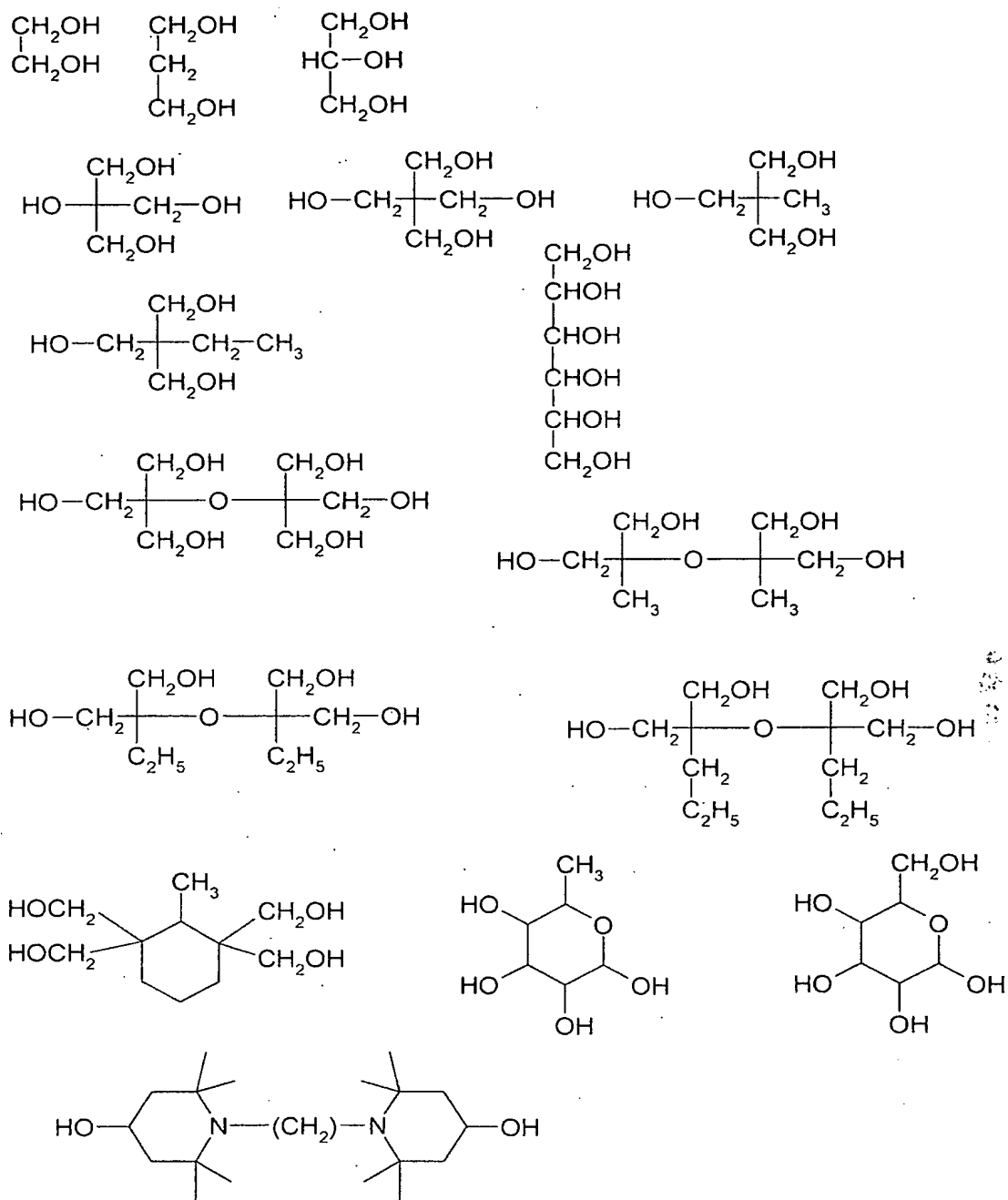


Une autre famille de 4,4-diarylbutadiène pouvant être utilisée dans les émulsions selon l'invention sont ceux répondant à la formule (III) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $n$  ont les mêmes significations indiquées dans la formule (I) précédente ;
- 5 -  $Y'$  désigne un groupe  $-O-$  ou  $-NR^9-$  ;
- $R^9$  désigne hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalcényle en  $C_7-C_{10}$  ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- 10 -  $X'$  désigne un reste de polyol linéaire ou ramifié, aliphatique ou cycloaliphatique comprenant de 2 à 10 groupes hydroxy et de valence  $q$  ; la chaîne carbonée dudit reste pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène ; un ou plusieurs groupes imines ; un ou plusieurs alkylimino en  $C_1-C_4$  ;
- $q$  varie de 2 à 10.
- 15 -  $X'$  est un reste polyol contenant de 2 à 10 groupes hydroxyles et notamment :

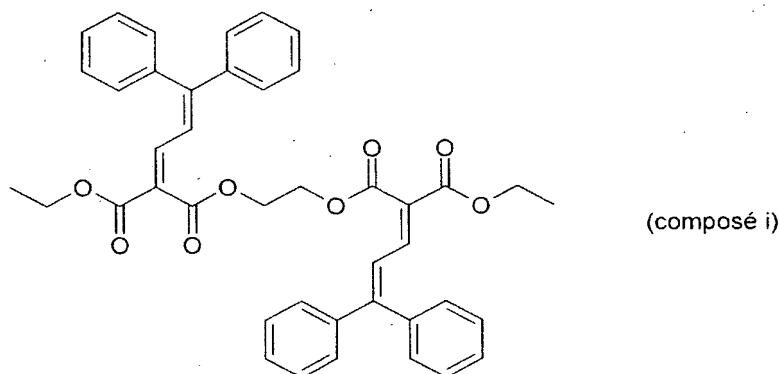
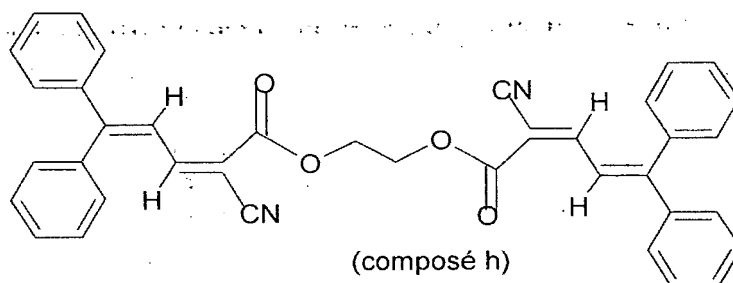
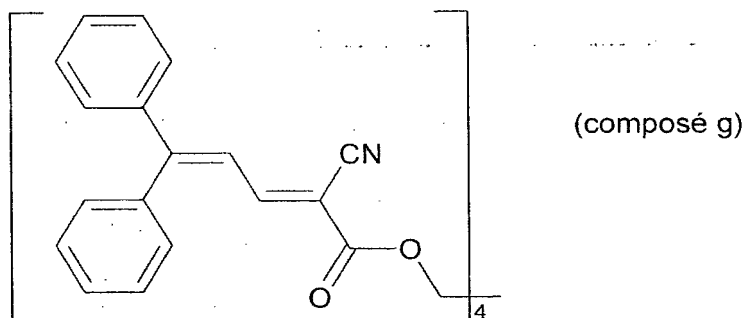


Les composés plus préférentiels de formule (III) sont ceux pour lesquels :

- 5 - R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;  
- R<sup>3</sup> désigne un groupe COOR<sup>5</sup> ; CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> ; CN ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ;  
- R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle  
10 en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; naphthyle ou phényle éventuellement substitué ;  
- X' désigne un reste de polyol comprenant de 2 à 6 groupes hydroxy et plus particulièrement de 2 à 4.

Les composés encore plus préférentiels de formule (II) sont ceux pour lesquels :  
- X' désigne un reste d'éthanol ou de pentaerythrol.

Les composés de formule (III) encore plus particulièrement préférés sont choisis parmi



5

Les composés de formule (III) tels que définis ci-dessus sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans la demande de brevet EP-A-1008586 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

10

Les composés 4,4-diarylbutadiène sont présents de préférence dans la composition dans des proportions allant de 0,1 % à 20% en poids, plus préférentiellement de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques comportant une phase aqueuse classiquement utilisées pour une application topique et notamment de lotion ou de sérum sans phase grasse, de dispersions du type émulsions de consistance liquide ou semi-liquide du type lait, obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), ou de suspensions ou émulsions de consistance molle, semi-solide ou solide du type crème ou

20

gel, ou encore d'émulsions multiples (E/H/E ou H/E/H), de microémulsions, de dispersions vésiculaires de type ionique et/ou non ionique, ou des dispersions cire/phase aqueuse. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

- 5 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les émulsions huile-dans-eau ou eau-dans huile préparées avec les polymères diblocs ou triblocs selon l'invention peuvent comporter seulement 1% en poids ou moins, et même être exemptes de tensioactifs émulsionnants, tout en étant stables au stockage.
- 10 La nature de la phase grasse pouvant rentrer dans une composition du type émulsion selon l'invention n'est pas critique et elle peut ainsi être constituée par tous les composés qui sont déjà connus de façon générale comme convenant pour la fabrication d'émulsions de type eau dans huile. En particulier, ces composés peuvent être choisis, seuls ou en mélanges, parmi les différents corps gras, les huiles d'origine végétale, animale ou
- 15 minérale, les cires naturelles ou synthétiques, et analogues.  
Parmi les huiles pouvant rentrer dans la composition de la phase grasse, on peut notamment citer :
- les huiles minérales telles que l'huile de paraffine et l'huile de vaseline,
  - les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène,
  - 20 - les huiles d'origine végétale telles que l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum, l'huile de son de riz, l'huile de germes de maïs, l'huile de germes de blé, l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile d'onagre, l'huile de carthame, l'huile de passiflore et l'huile de seigle,
  - 25 - les huiles synthétiques comme par exemple les esters telles que l'huile de purcellin, le myristate de butyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, l'adipate d'isopropyle, l'adipate d'éthylhexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate de décyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylène glycol et les esters dérivés d'acide lanolique tels que le lanolate d'isopropyle, le lanolate d'isocétyle, les isoparaffines et les poly- $\alpha$ -oléfines

35 Comme autres huiles utilisables dans les émulsions selon l'invention, on peut encore citer les benzoates d'alcools gras en C12-C15 (Finsolv TN de FINETEX), les éthers, les dérivés lipophiles d'acide aminé tels que le N-lauroylsarcosinate d'isopropyl (Eldew SL-205 d'Ajinomoto), les alcools gras tels que l'alcool laurique, cétylique, myristique, stéarique, palmitique, oléique ainsi que le 2-octyldodécanol, les acétylglycérides, les octanoates et décanoates d'alcools et de polyalcools tels que ceux de glycol et de

40 glycérol, les ricinoléates d'alcools et de polyalcools tels que ceux de cétyle, les triglycérides d'acides gras tels que les triglycérides caprylique/caprique, les triglycérides d'acides gras saturés en C10-C18, les huiles fluorées et perfluorées, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée et enfin les huiles de silicones, volatiles ou non.

45 Bien entendu, la phase grasse peut également contenir un ou plusieurs adjuvants cosmétiques lipophiles classiques comme par exemple des cires, des gélifiants lipophiles, des tensio-actifs, des particules organiques ou minérales, et notamment ceux qui sont déjà utilisés de manière habituelle dans la fabrication et l'obtention des compositions cosmétiques antisolaires.

50

De manière classique, la phase aqueuse peut être constituée par de l'eau, ou un mélange d'eau et d'alcool(s) polyhydrique(s) comme par exemple glycérol, propylèneglycol, butylène glycol et sorbitol, ou bien encore un mélange d'eau et

d'alcool(s) inférieur(s) hydrosoluble(s) tels que éthanol, isopropanol ou butanol (solution hydroalcoolique).

Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres filtres UV organiques ou inorganiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB, hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

Les filtres organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469, EP933376, EP507691, EP507692, EP790243, EP944624 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US 5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 et leurs mélanges.

Comme exemples de filtres organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

PABA,  
Ethyl PABA,  
Ethyl Dihydroxypropyl PABA,  
Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,  
Glyceryl PABA,  
PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,  
Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par Haarmann et REIMER,  
Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,  
TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par Haarmann et REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

Butyl Methoxydibenzoylméthane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LAROCHE,  
Isopropyl Dibenzoylméthane,

Dérivés cinnamiques :

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LAROCHE,  
Isopropyl Methoxy cinnamate,  
Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,  
Cinoxate,  
DEA Methoxycinnamate,



- Diisopropyl Methylcinnamate,  
Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate :

- 5 Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,  
Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

- 10 Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,  
Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF  
Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par  
BASF,  
Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,  
Benzophenone-5  
15 Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay  
Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par American  
Cyanamid  
Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,  
Benzophenone-12,  
20 le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle

Dérivés du benzylidène camphre :

- 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,  
4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK,  
25 Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,  
Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par  
CHIMEX,  
-Terephthalylidène Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par  
CHIMEX,  
30 Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MESORYL SW »  
par CHIMEX,

Dérivés de benzimidazole :

- 35 Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial  
« EUSOLEX 232 » par MERCK,  
Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial  
commercial « NEO HELIOPAN AP » par Haarmann et REIMER,

Dérivés de triazine :

- 40 Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA SPECIALTY  
CHEMICALS  
Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 » par  
BASF,  
Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par  
45 SIGMA 3V  
la 2,4,6- tris-(4' amino-benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine.

Dérivés de benzotriazole :

- 50 Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrizole » par RHODIA CHIMIE,  
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, vendu sous forme solide sous le  
nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme  
micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M » par CIBA  
SPECIALTY CHEMICALS,

- 55 Dérivés anthraniliques :

Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par Haarmann et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

5 Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés de benzalmalonate :

Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate tel que le polysilicone-15 vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LAROCHE

10

et leurs mélanges.

Les filtres organiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :

15

Ethylhexyl Salicylate,

Ethylhexyl Methoxycinnamate

Octocrylene,

Butyl Methoxydibenzoylmethane

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

20

Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

Benzophenone-5,

le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle

4-Methylbenzylidene camphor,

25

Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,

la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine

Anisotriazine,

Ethylhexyl triazone,

30

Diethylhexyl Butamido Triazone,

Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol

Drometrizole Trisiloxane

Polysilicone 15

et leurs mélanges.

35

Les filtres complémentaires inorganiques sont choisis parmi des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP518772 et EP518773.

45

Les filtres complémentaires selon l'invention sont généralement présents dans les compositions selon l'invention à une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids et de préférence de 0,5 à 15 % , en poids, par rapport au poids total de la composition.

50

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants).

Les agents autobronzants sont généralement choisis parmi les composés mono ou polycarbonylés tels que par exemple l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrose, les dérivés de pyrazolin-4,5-

55

diones telles que décrites dans la demande de brevet FR 2 466 492 et WO 97/35842, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones telles que décrites dans la demande de brevet EP 903 342. On utilisera de préférence la DHA.

5 La DHA peut être utilisée sous forme libre et/ou encapsulée par exemple dans des vésicules lipidiques telle que des liposomes, notamment décrits dans la demande WO 97/25970.

10 Les agents autobronzants mono ou polycarbonylés sont généralement présents dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition

15 Les compositions conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les humectants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les actifs, les pigments, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout  
20 autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés  
25 avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

30 Parmi les épaississants on peut citer les polymères acryliques réticulés comme les Carbomers fournis par Novéon, les polymères réticulés acrylates/C10-30 alkylacrylates du type Pemulen fournis par Novéon ou le polyacrylate-3 vendu sous le nom Viscophobe DB 1000 par Amerchol ; les polymères dérivés de l'acide acrylamido 2-méthylpropane sulfonique (Hostacerin AMPS fourni par Clariant, Sépigel 305 fourni par Seppic), les  
35 polymères neutres synthétiques tels que la poly N-vinylpyrrolidone, les polysaccharides comme les gommes de guar, de xanthane et les dérivés cellulosiques modifiés ou non comme la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthylcellulose.

40 Les compositions selon l'invention trouvent leur application dans un grand nombre de traitements, notamment cosmétiques, de la peau, des lèvres et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour la protection et/ou le soin de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.

45 Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des compositions selon l'invention telles que ci-dessus définies pour la fabrication de produits pour le traitement cosmétique de la peau, des lèvres et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour la protection et/ou le soin de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.

50 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de soin et/ou de protection solaire pour le visage et/ou le corps de consistance liquide à semi-liquide, telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses, gel-crèmes, des pâtes. Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Les compositions selon l'invention sous forme de lotions fluides vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur la peau ou les cheveux sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

### Exemples

**Exemple 1 : Laits photoprotecteurs (Emulsions sans tensio-actif stabilisées par un copolymère diblocs A-B)**

Ingrédients	Emulsion 1 (hors invention)	Emulsion 2
Octyl-méthoxycinnamate	7	7
1,1-dicarboxy-(2'2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène (composé f)	0	5
Alkyl C <sub>12-15</sub> benzoate	10	10
Glycérine	3	3
Acide terephthalylidène 3,3'-dicamphosulfonique-10,10'	5	0
Polymère diblocs Polystyrène (2000 g/mole) – Polyacrylate de sodium (11500 g/mole).	3	3
Triéthanolamine	2,3	0
Conservateur	0,3	0,3
Eau	qsp 100	qsp 100

Les émulsions 1 et 2 présentent des propriétés photoprotectrices équivalentes.

L'émulsion 1 devient très fluide et présente un phénomène de crémage après 24 heures à la température ambiante.

L'émulsion 2 selon l'invention est un lait homogène et brillant, stable et agréable à appliquer sur la peau.

### **Mode de préparation des émulsions**

Le copolymère bloc est solubilisé pendant 2 heures sous agitation dans la phase aqueuse à 60°C ; la solution obtenue est macroscopiquement homogène. Chaque émulsion est préparée par introduction lente de la phase huileuse dans la phase aqueuse sous agitation à l'aide d'un homogénéisateur de type Moritz sous une vitesse d'agitation de 2000 RPM pendant 15 minutes.

**Exemple 2 : Laits photoprotecteurs (Emulsions sans tensio-actif stabilisées par un copolymère triblocs B-A-B)**

Ingrédients	Emulsion 3 (hors invention)	Emulsion 4
Octyl-méthoxycinnamate	7	7
1,1-dicarboxy-(2'2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène (composé f)	0	5
Alkyl C <sub>12-15</sub> benzoate	10	10
Glycérine	3	3
Acide terephthalylidène 3,3'-dicamphosulfonique-10,10'	5	0
Polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) – Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) – Polystyrène (2500 g/mole)	0,6	0,6
Triéthanolamine	2,3	0
Conservateur	0,3	0,3
Eau	Qsp 100	Qsp 100

Les émulsions 3 et 4 présentent des propriétés photoprotectrices équivalentes.

L'émulsion 3 devient fluide et se déstabilise macroscopiquement après 24 heures, avec l'apparition d'un phénomène de crémage.

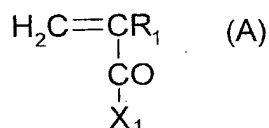
L'émulsion 4 selon l'invention reste stable après 24 heures et présente une belle texture de type lait.

**Mode de préparation des émulsions**

Le copolymère bloc est solubilisé pendant 2 heures sous agitation dans la phase aqueuse à 60°C ; la solution obtenue est macroscopiquement homogène. Chaque émulsion est préparée par introduction lente de la phase huileuse dans la phase aqueuse sous agitation à l'aide d'un homogénéisateur de type Moritz sous une vitesse d'agitation de 2000 RPM pendant 15 minutes.

**REVENDEICATIONS**

1. Composition photoprotectrice comprenant au moins une phase aqueuse, au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible de structure diblocs A-B ou triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B est un bloc polymérique hydrophobe et au moins un système filtrant les radiations UV, caractérisée par le fait que le système filtrant comprend au moins un filtre UV-A du type 4,4-diarylbutadiène.
2. Composition selon la revendication 1, où le bloc hydrosoluble ionique A est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles (Ia) ou les sels de ceux-ci, choisi parmi
- l'acide (méth)acrylique,
  - l'acide styrène sulfonique,
  - l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
  - l'acide vinyl phosphonique,
  - l'acide maléique,
  - l'acide itaconique,
  - l'acide crotonique,
  - le chlorure de diméthylallyl ammonium;
  - le chlorure de méthylvinylimidazolium,
  - les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques obtenues par exemple par quaternisation de monomères à insaturation éthyléniques comportant une fonction amine, par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogène mobile ou par des sulfones cycliques,
  - les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (A) suivante :



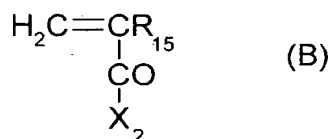
dans laquelle :

- R<sub>1</sub> est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>
- X<sub>1</sub> est choisi parmi :
  - (i) les oxydes d'alkyle de type -OR<sub>2</sub> où R<sub>2</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et/ou phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou un ammonium quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>) avec R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> + R<sub>4</sub> + R<sub>5</sub> ne dépasse pas 6 ; le radical R<sub>2</sub> est éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); hydroxy (-OH); éther (-O-), amine primaire (-NH<sub>2</sub>); amine secondaire (-NHR<sub>6</sub>), tertiaire (-NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) avec R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>2</sub> + R<sub>6</sub> + R<sub>7</sub> ne dépasse pas 6 ;
  - (ii) les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>8</sub> et -NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub> dans lesquels R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>8</sub> + R<sub>9</sub> ne dépasse pas 6, lesdits R<sub>8</sub> et/ou R<sub>9</sub> étant substitués par au moins un groupement sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et/ou phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou amine quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>R<sub>12</sub>) avec R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>8</sub> + R<sub>9</sub> + R<sub>10</sub> + R<sub>11</sub> + R<sub>12</sub> ne dépasse pas 6. Les radicaux R<sub>8</sub> et/ou R<sub>9</sub> sont

éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy (-OH); éther (-O-), amine primaire (-NH<sub>2</sub>); amine secondaire (-NHR<sub>13</sub>), tertiaire (-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>) avec R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>8</sub> + R<sub>9</sub> + R<sub>13</sub> + R<sub>14</sub> ne dépasse pas 6.

3. Composition selon la revendication 2, où le bloc hydrosoluble ionique A contient en plus un ou plusieurs monomères hydrosolubles neutres (Ib), choisis parmi :

- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- l'anhydride maléique,
- la vinylamine,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone ;
- l'alcool vinylique de formule CH<sub>2</sub>=CHOH,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (B) suivante :



dans laquelle :

- R<sub>15</sub> est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>
- X<sub>2</sub> est choisi parmi :

(i) les oxydes d'alkyle de type -OR<sub>16</sub> où R<sub>16</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy (-OH); éther (-O-), amine primaire (-NH<sub>2</sub>); amine secondaire (-NHR<sub>17</sub>), tertiaire (-NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>) avec R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>16</sub> + R<sub>17</sub> + R<sub>18</sub> ne dépasse pas 6 ;

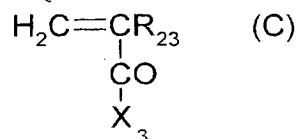
(ii) les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>19</sub> et -NR<sub>19</sub>R<sub>20</sub> dans lesquels R<sub>19</sub> et R<sub>20</sub> sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>19</sub> + R<sub>20</sub> ne dépasse pas 6, lesdits R<sub>19</sub> et R<sub>20</sub> étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy (-OH); éther (-O-), amine primaire (-NH<sub>2</sub>); amine secondaire (-NHR<sub>21</sub>), tertiaire (-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>) avec R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>19</sub> + R<sub>20</sub> + R<sub>21</sub> + R<sub>22</sub> ne dépasse pas 6.

4. Composition selon la revendication 2 ou 3, où le bloc hydrosoluble ionique A contient en plus un ou plusieurs monomères hydrophobes (Ic), les dits monomères hydrophobes étant présents en une quantité suffisamment faible pour que le bloc A soit soluble dans l'eau.

5. Composition selon la revendication 4, où les monomères hydrophobes (Ic) sont choisis parmi :

- le styrène et ses dérivés ;
- l'acétate de vinyle de formule CH<sub>2</sub>=CH-OCOCH<sub>3</sub> ;

- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$  dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones;
- l'acrylonitrile,
- la caprolactone,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- les dérivés siliconés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (C) suivante :



10 dans laquelle :

-  $\text{R}_{23}$  est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$

-  $\text{X}_3$  est choisi parmi :

(i) les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}_{24}$  où  $\text{R}_{24}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

15 (ii) les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_{25}$  et  $-\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$  dans lesquels  $\text{R}_{25}$  et  $\text{R}_{26}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_{25} + \text{R}_{26}$  ne dépasse pas 6.

20 **6.** Composition selon la revendication 1, où le bloc hydrosoluble ionique A peut également être de la polyéthylèneimine.

**7.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où le bloc hydrosoluble ionique A est neutralisé totalement ou partiellement par une base minérale ou organique.

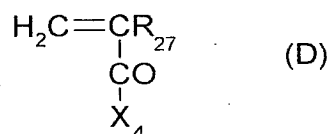
25

**8.** Composition selon la revendication 7, où la base minérale ou organique est choisie, parmi les sels de sodium, ammonium, lithium, calcium ou magnésium ; ammonium substitué par 1 à 4 groupes alkyle portant de 1 à 15 atomes de carbone ; la mono-, la di-, et la triéthanolamine, l'aminoéthylpropanediol ; la N-méthyl-glucamine ; les acides aminés basiques et leurs mélanges.

30

**9.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, où le bloc hydrophobe B est obtenu à partir de monomères hydrophobes (Id), choisis parmi :

- le styrène et ses dérivés
- 35 - l'acétate de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$  ;
- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}'$  dans laquelle  $\text{R}'$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones;
- l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- 40 - la caprolactone,
- les alcènes,
- les dérivés siliconés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (D) suivante :



45

dans laquelle :

-  $\text{R}_{27}$  est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$

-  $\text{X}_4$  est choisi parmi :

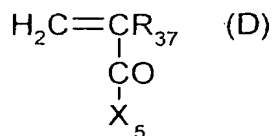


- (i) les oxydes d'alkyle de type  $-OR_{28}$  où  $R_{28}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 carbones, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique ( $-SO_3^-$ ), sulfate ( $-SO_4^-$ ), phosphate ( $-PO_4H_2^-$ ); hydroxy ( $-OH$ ); éther ( $-O-$ ), amine primaire ( $-NH_2$ ); amine secondaire ( $-NHR_{29}$ ), tertiaire ( $-NR_{29}R_{30}$ ) ou quaternaire ( $-N^+R_{29}R_{30}R_{31}$ ) avec  $R_{29}$ ,  $R_{30}$  et  $R_{31}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_{28} + R_{29} + R_{30} + R_{31}$  ne dépasse pas 22 ;
- (ii) les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR_{32}$  et  $-NR_{32}R_{33}$  dans lesquels  $R_{32}$  et  $R_{33}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R_{32} + R_{33}$  ne dépasse pas 22, lesdits  $R_{32}$  et  $R_{33}$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-OH$ ); éther ( $-O-$ ), sulfonique ( $-SO_3^-$ ); sulfate ( $-SO_4^-$ ); phosphate ( $-PO_4H_2^-$ ); amine primaire ( $-NH_2$ ); amine secondaire ( $-NHR_{34}$ ), tertiaire ( $-NR_{34}R_{35}$ ) et/ou quaternaire ( $-N^+R_{34}R_{35}R_{36}$ ) avec  $R_{34}$ ,  $R_{35}$  et  $R_{36}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_{32} + R_{33} + R_{34} + R_{35} + R_{36}$  ne dépasse pas 22.  $R_{32}$  et  $R_{33}$  peuvent également être des radicaux perfluoroalkyles, de préférence en  $C_{1-18}$ .

10. Composition selon la revendication 9, où le bloc hydrophobe B contient en plus un plusieurs monomères hydrosolubles (Ie) et leurs sels ; les dits monomères hydrosolubles étant présents en une quantité suffisamment faible pour que le bloc B soit hydrophobe.

11. Composition selon la revendication 9, où les monomères hydrosolubles (Ie) sont choisies parmi :

- l'acide (méth)acrylique,
- l'acide styrène sulfonique,
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
- l'acide vinyl phosphonique,
- l'acide et l'anhydride maléique;
- l'acide itaconique ;
- l'acide crotonique,
- le chlorure de diméthylallyl ammonium;
- le chlorure de méthylvinylimidazolium,
- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone,
- l'alcool vinylique de formule  $CH_2=CHOH$  ;
- la 2-vinylpyridine et la 4-vinylpyridine,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (E) suivante :



dans laquelle :

- $R_{37}$  est choisi parmi H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou  $-C_3H_7$
- $X_5$  est choisi parmi :
- les oxydes d'alkyle de type  $-OR_{38}$  où  $R_{38}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué

- par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ), sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ), phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ), hydroxy ( $-\text{OH}$ ); éther ( $-\text{O}-$ ), amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ); amine secondaire ( $-\text{NHR}_{39}$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_{39}\text{R}_{40}$ ) ou un ammonium quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_{39}\text{R}_{40}\text{R}_{41}$ ) avec  $\text{R}_{39}$ ,  $\text{R}_{40}$  et  $\text{R}_{41}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_{38} + \text{R}_{39} + \text{R}_{40} + \text{R}_{41}$  ne dépasse pas 6 ;
- (ii) les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_{42}$  et  $-\text{NR}_{42}\text{R}_{43}$  dans lesquels  $\text{R}_{42}$  et  $\text{R}_{43}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_{42} + \text{R}_{43}$  ne dépasse pas 6, lesdits  $\text{R}_{42}$  et/ou  $\text{R}_{43}$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ); sulfate ( $-\text{SO}_4^-$ ); phosphate ( $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ); hydroxy ( $-\text{OH}$ ); éther ( $-\text{O}-$ ), amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ); amine secondaire ( $-\text{NHR}_{44}$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_{44}\text{R}_{45}$ ) ou amine quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_{44}\text{R}_{45}\text{R}_{46}$ ) avec  $\text{R}_{44}$ ,  $\text{R}_{45}$  et  $\text{R}_{46}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_{42} + \text{R}_{43} + \text{R}_{44} + \text{R}_{45} + \text{R}_{46}$  ne dépasse pas 6.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, où le polymère diblocs ou triblocs a une masse molaire comprise entre 1 000 g/mole et 500 000 g/mole, de préférence entre 2 000 g/mole et 100 000 g/mole.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, où le bloc hydrosoluble ionique A a une masse molaire comprise entre 600 g/mole et 300 000 g/mole, de préférence entre 1 200 g/mole et 60 000 g/mole.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, où le bloc hydrophobe B a une masse molaire comprise entre 400 g/mole et 200 000 g/mole, de préférence entre 800 g/mole et 40 000 g/mole.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, où la proportion massique du bloc hydrophile ionique A dans les polymères diblocs A-B est supérieure à 60% et plus particulièrement supérieure à 70%.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, où la proportion massique du bloc hydrophile ionique A dans les polymères triblocs B-A-B de l'invention est supérieure à 50%, et plus particulièrement supérieure à 60%.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, où les polymères diblocs ou triblocs ont un bloc polymérique hydrosoluble ionique A totalement hydrosoluble et des blocs polymériques hydrophobe B totalement hydrophobes.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les polymères diblocs sont choisis parmi les polymères diblocs Polystyrène/Polyacrylate de sodium.
19. Composition selon la revendication 18, où le polymère diblocs est choisi parmi :
- le polymère diblocs Polystyrène (2000 g/mole)-Polyacrylate de sodium (11500 g/mole) où le bloc ionique hydrosoluble (Polyacrylate de sodium) représente 85,2 % du poids total du polymère diblocs ;
  - le polymère diblocs Polystyrène (1800 g/mole)-Polyacrylate de sodium (42450 g/mole) où le bloc ionique hydrosoluble (Polyacrylate de sodium) représente 95,9% du poids total du polymère diblocs.

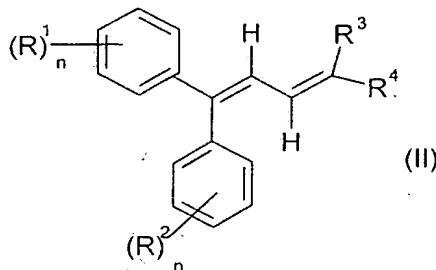
- le polymère diblocs Polystyrène (4300 g/mole) – Polyacrylate de sodium (25460 g/mole) où le bloc ionique hydrosoluble représente 85,55% du poids total du copolymère diblocs.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les polymères triblocs sont choisis parmi les polymères triblocs Polystyrène/Polyacrylate de sodium/Polystyrène.

21. Composition selon la revendication 20, où le polymère triblocs est le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole)–Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) – Polystyrène (2500 g/mole) où la quantité de bloc hydrosoluble représente 85,63 % du poids total du copolymère triblocs.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la concentration massique du polymère diblocs ou triblocs dans la composition varie de préférence de 0,01% à 30%, en poids de préférence entre 0,1% et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, où le filtre UV-A du type 4,4-diarylbutadiène répond à la formule (II) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ; un radical monoalkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ; un radical dialkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ; un aryle ; un hétéroaryle ou un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un reste carboxylate, sulfonate ou un reste ammonium ;

- R<sup>3</sup> désigne un groupe COOR<sup>5</sup> ; COR<sup>5</sup> ; CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> ; CN ; O=S(-R<sup>5</sup>)=O ; O=S(-OR<sup>5</sup>)=O ; R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>5</sup>)=O ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalcényle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> éventuellement substitué ; un hétéroaryle en C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> éventuellement substitué ;

- R<sup>4</sup> désigne un groupe COOR<sup>6</sup> ; COR<sup>6</sup> ; CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> ; CN ; O=S(-R<sup>6</sup>)=O ; O=S(-OR<sup>6</sup>)=O ; R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>6</sup>)=O ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalcényle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> éventuellement substitué ; un hétéroaryle en C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> éventuellement substitué ;

- les radicaux R<sup>5</sup> à R<sup>8</sup>, identiques ou différents, désignent hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical bicycloalcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ; un radical cycloalcényle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ; un aryle éventuellement substitué ; un hétéroaryle éventuellement substitué ;

- n varie de 1 à 3 ;

les radicaux R<sup>3</sup> à R<sup>8</sup> peuvent former entre eux avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, un noyau en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> pouvant être condensé.

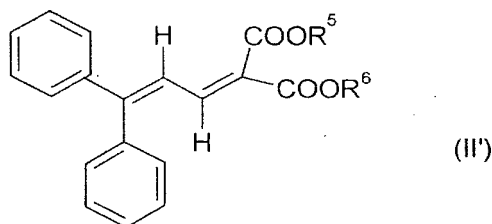
**24.** Composition selon la revendication 23, où le composé de formule (II) est chois parmi ceux pour lesquels

- $n = 1$  ou  $2$  ;
- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ ; un radical alcoxy en  $C_1-C_{12}$ ; un radical monoalkylamino en  $C_1-C_{12}$ ; un radical dialkylamino en  $C_1-C_{12}$ ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$ ;  $COR^5$ ;  $CONR^5R^6$ ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$ ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$ ; phényle, naphtyle ou thienyle éventuellement substitué ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$ ;  $COR^6$ ;  $CONR^5R^6$ ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_6$ ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$ ; phényle, naphtyle ou thienyle éventuellement substitué ;
- les radicaux  $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, désignent hydrogène; un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$ ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$ ; un radical bicycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ ; phényle ou naphtyle éventuellement substitué.

**25.** Composition selon la revendication 24, où le composé de formule (II) est chois parmi ceux pour lesquels

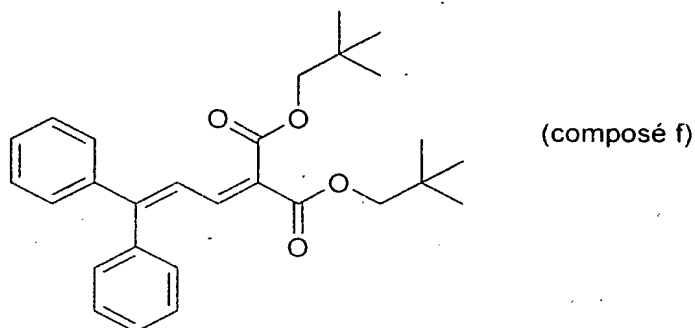
- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ ; un radical alcoxy en  $C_1-C_{20}$ ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$ ;  $COR^5$ ;  $CONR^5R^6$ ;
- $R^4$  désigne un groupe  $COOR^6$ ;  $COR^6$ ;  $CONR^5R^6$ ;
- les radicaux  $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, désignent hydrogène; un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_6$ ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$ ; un radical bicycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ ; phényle ou naphtyle éventuellement substitué.

**26.** Composition selon la revendication 25, où le composé de formule (I) est choisi parmi ceux de formule (II') suivante :

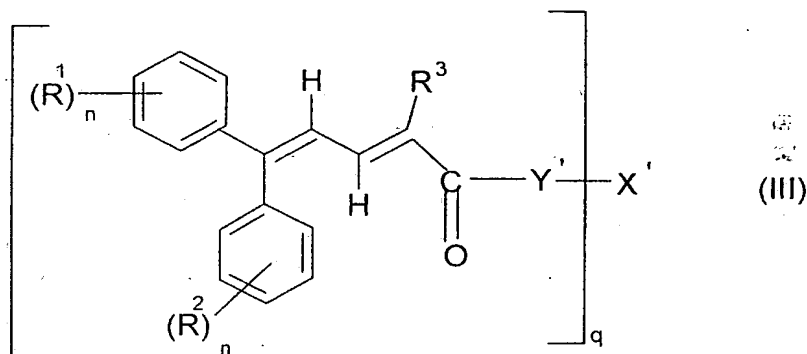


- où les radicaux  $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, désignent hydrogène; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_6$ ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$ .

27. Composition selon la revendication 26, où le composé de formule (II') est le dérivé 1,1-dicarboxy(2'2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène de structure :



28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, où le filtre UV-A du type 4,4-diarylbutadiène répond à la formule (III) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

-  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $n$  ont les mêmes significations indiquées dans la formule (I) telle que définie dans la revendication 7 ;

-  $Y'$  désigne un groupe  $-O-$  ou  $-NR^9-$

-  $R^9$  désigne hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en  $C_2-C_{10}$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ; un radical cycloalcényle en  $C_3-C_{10}$  ; ; un radical bicycloalcényle en  $C_7-C_{10}$  ; un aryle ; un hétéroaryle ;

-  $X'$  désigne un reste de polyol linéaire ou ramifié, aliphatique ou cycloaliphatique comprenant de 2 à 10 groupes hydroxy et de valence  $q$  ; la chaîne carbonée dudit reste pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène ; un ou plusieurs groupes imines ; un ou plusieurs alkylimino en  $C_1-C_4$  ;

-  $q$  varie de 2 à 10.

$X'$  est un reste polyol contenant de 2 à 10 groupes hydroxyles.

29. Composition selon la revendication 28, où le composé de formule (II) est choisi parmi ceux pour lesquels :

-  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_8$  ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;

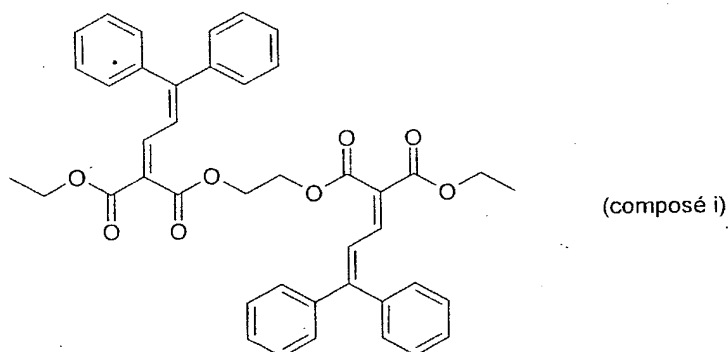
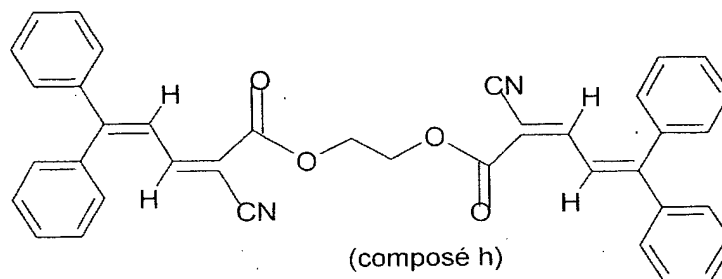
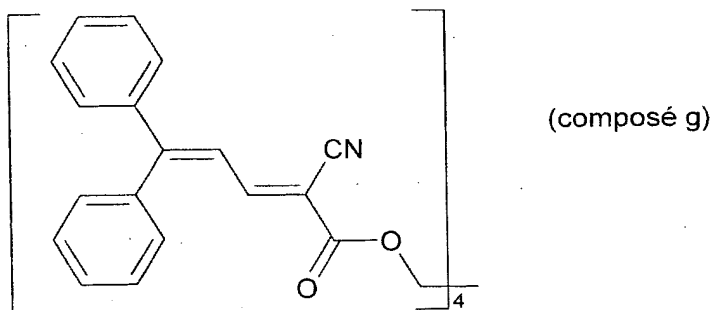
-  $R^3$  désigne un groupe  $COOR^5$  ;  $CONR^5R^6$  ;  $CN$  ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$  ;



- $R^5$  et  $R^6$  ; identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié ; un radical cycloalkyle en  $C_3-C_{10}$  ; un radical bicycloalkyle en  $C_7-C_{10}$ ; naphthyle ou phényle éventuellement substitué ;
- $X'$  désigne un reste de polyol comprenant de 2 à 6 groupes hydroxy et plus particulièrement de 2 à 4.

**30.** Composition selon la revendication 29, où le composé de formule (II) est choisi parmi ceux pour lesquels  $X'$  désigne un reste d'éthanol ou de pentaerythrol.

- 31.** Emulsion selon la revendication 30, où le composé de formule (II) est choisi parmi les composés suivants :



- 32.** Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisée en ce que le ou les composés 4,4-diarylbutadiène sont présents dans des proportions allant de 0,1 % à 20% en poids, plus préférentiellement de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

**33.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un filtre solaire organique ou inorganique complémentaire actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B, hydrosolubles, liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

5

**34.** Emulsion selon la revendication 33, ou les filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène et leurs mélanges.

15

**35.** Emulsion selon la revendication 34, ou les filtres organiques complémentaires sont choisis parmi

Ethylhexyl Salicylate,

Ethylhexyl Methoxycinnamate

20

Octocrylene,

Butyl Methoxydibenzoylmethane

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

25

Benzophenone-5,

le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle

4-Methylbenzylidene camphor,

Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,

30

la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine

Anisotriazine,

Ethylhexyl triazone,

Diethylhexyl Butamido Triazone,

Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol

35

Drometrizole Trisiloxane

Polysilicone-15

et leurs mélanges.

**36.** Composition selon la revendication 33, où les filtres complémentaires inorganiques sont choisis parmi des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

**37.** Composition selon la revendication 36, où les filtres complémentaires inorganiques sont des nanopigments d'oxyde de titane, amorphe ou cristallisé, sous forme rutil et/ou anatase, de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium

45

**38.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

50

**39.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 38, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les humectants, les actifs, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les



agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les pigments, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.

5

**40.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme lotion ou sérum sans phase grasse, d'émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile ; d'émulsions multiples, de microémulsions, de dispersions vésiculaires de type ionique et/ou non ionique ou des dispersion cire/phase aqueuse.

10

**41.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile comportant au plus 1% en poids par rapport au poids total de la composition en tensioactif émulsionnant.

15

**42.** Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 41 pour la fabrication de produits pour le traitement cosmétique de la peau, des lèvres et des cheveux, y compris le cuir chevelu, en particulier pour la protection et/ou le soin de la peau, des lèvres et/ou des cheveux et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.

20





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

D3 113 W / 260893

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA03137/BN/LM	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0304646	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition photoprotectrice aqueuse comprenant au moins un copolymère diblocs ou triblocs et un 4,4-diarylbutadiène, utilisations			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		L'ALLORET	
Prénoms		Florence	
Adresse	Rue	45, rue Boussingault	
	Code postal et ville	75013	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 11 Septembre 2003 Laurent MISZPUTEN			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**